

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 69/16, 69/02, 69/28		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39192 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09770 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1999 (10.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 59 929.3 23. Dezember 1998 (23.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOACHIMI, Detlev [DE/DE]; Scheiblerstrasse 103, D-47800 Krefeld (DE). DIETRICH, Hans-Jürgen [DE/DE]; Breslauer Strasse 31, D-47829 Krefeld (DE). MORHENN, Heinrich [DE/DE]; Grevenbroicher Strasse 104, D-50829 Köln (DE). SCHERER, Cliff [DE/DE]; Roemonder Strasse 215a, D-41366 Schwalmtal (DE). GITTINGER, Andreas [DE/DE]; Doerperhofstrasse 39, D-47800 Krefeld (DE). BRUDER, Friedrich-Karl [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 20, D-47800 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD OF PRODUCING BRANCHED POLYAMIDES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERZWEIGTEN POLYAMIDEN			
(57) Abstract The invention relates to a method of producing branched polyamides. The inventive method is characterized in that in a first reaction step suitable monomers such as caprolactam or an aliphatic aminocarboxylic acid are reacted with polyfunctional amines which contain at least one secondary amine group and/or with salts which contain such amines and dicarboxylic acids. The resulting reaction product is treated by a secondary solid phase condensation in a further reaction step.			
(57) Zusammenfassung Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, gekennzeichnet dadurch, daß in einem ersten Reaktionsschritt geeignete Monomere wie Caprolactam oder eine aliphatische Aminocarbonsäure mit mehrfunktionellen Aminen, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten und/oder mit Salzen, enthaltend derartige Amine und Dicarbonsäuren, zur Reaktion gebracht werden, die in mindestens einem weiteren Reaktionsschritt durch Festphasennachkondensation weiterverarbeitet werden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von verzweigten Polyamiden

5 Gegenstand der Anmeldung ist ein mindestens zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Polyamiden und die Verwendung der daraus erhaltenen Polyamide für Anwendungen wie beispielsweise Spritzgießen, Extrusion, Extrusionsblasformen und Thermoformen.

10 Polyamide sind eine seit vielen Jahren bewährte Klasse von Polymeren. Sie zeichnen sich besonders durch leichte Verarbeitbarkeit, sehr gute mechanische Eigenschaften, sehr gute elektrische Eigenschaften, hohe Wärmeformbeständigkeit, gute Chemikalienbeständigkeit und sehr gute Oberflächenqualität aus.

15 Dabei können die Polyamide nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert wurden und die im speziellen Anwendungsfall, allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren, polymeren Legierungspartnern (z.B. Elastomeren) oder auch Verstärkungsmaterialien (wie z.B. mineralischen Füllstoffen oder Glasfasern), zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden.

20 Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit von z. B. verstärkten Polyamiden. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

25 Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte
30 Nachbehandlungen (z.B. Aminogruppen oder Sulfonatgruppen zur besseren Anfärbbarkeit von Fasern mit sauren bzw. basischen Farbstoffen) eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen ausnahmslos über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

5

Diese Verfahren liefern aber wegen der mit steigendem Molekulargewicht sehr rasch wachsenden Schmelzeviskosität nur relativ niedermolekulare Produkte, da eine zu hohe Schmelzeviskosität zu verschiedenen Problemen führt.

10

So wird die Temperaturführung sowie die Entfernung des Reaktionswassers immer schwieriger, und die lange Reaktionszeit bei den notwendigen hohen Temperaturen führt in verstärktem Maß zu Nebenreaktionen und Gelteilchenbildung, die die Qualität des Endproduktes drastisch verschlechtern können. Auch das Abspinnen wird zunehmend schwieriger bei sehr hohen Schmelzeviskositäten.

15

Hier bietet die Festphasennachkondensation (FPNK) entscheidende Vorteile. Aufgrund der weitaus geringeren Reaktionstemperaturen (ca. 150 bis 230°C im Vergleich zu 250 bis 280°C bei der Schmelzkondensation) wird die Gefahr der unerwünschten Nebenreaktionen und Vergelung reduziert. Da es sich bei dem nachzu-

20 kondensierenden Material um definierte Partikel mit vorhandenem Zwischenteilchen-

volumen handelt, ist die Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Reaktionstemperatur und die Entfernung des Restwassers unproblematisch. Da es sich um Partikel handelt, kommt es auch nicht zu Abspinnproblemen.

25

Die erreichbaren Molekulargewichte sind aber auch bei der FPNK begrenzt, da die Viskositätswerte der Produkte gegen ein Plateau laufen. Die Höhe dieses Viskositätsplateaus kann zwar durch Temperaturerhöhung gesteigert werden, doch treten dann wiederum Probleme wie Nebenreaktionen und Vergelung auf.

Es besteht daher Bedarf an einem Verfahren, welches in technisch einfach beherrschbarer Weise die Herstellung hochviskoser Polyamide in geringer Reaktionszeit und unter schonenden Bedingungen erlaubt.

5 Weiterhin wäre es wünschenswert Polyamide, die bei niedrigen Schergeschwindigkeiten sehr hohe Schmelzeviskositäten aufweisen, wie sie z.B. für das Extrudieren von großen Rohren oder das Extrusionsblasformen von großen Hohlkörpern (z.B. Kfz-Luftführungsrohre oder -tanks oder Kfz-Ansaugrohre) benötigt werden, sicher und schnell herstellen zu können.

10

Bekannte Verfahren zur Erzeugung von hochviskosen Polyamiden sind Festphasennachkondensation linearer Polyamide mittlerer Viskosität und der Einbau von Verzweigern in die Polymerketten. Letzteres kann während der Polykondensation im Batch-Verfahren bzw. im kontinuierlichen Rohrreaktor durchgeführt werden. Der
15 Einbau von Verzweigern wie tri- und tetrafunktioneller Carbonsäuren bzw. Amine, die bei der Polykondensationsreaktion mit Monomeren eingesetzt werden, führt normalerweise zu inhomogenen Produkten mit starker Neigung zur Gelkörper- und Stippenbildung. Durch Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse der Einsatzstoffe ist nach EP 0 345 648 B1 eine Reduzierung der Stippenbildung möglich.

20

Alternativ zum Einbau von Verzweigern in der Polykondensation können Verzweiger auch über Compoundierung (z.B. auf Zweiwellenextrudern) in Polyamide eingebaut werden. EP-A-774 480 beschreibt ein Verfahren bei dem Trimesinsäure in ein Polyamid-Präpolymer eincompoundiert und anschließend einer Festphasennach-
25 kondensation unterworfen wird. Als Vorteile dieses Verfahrens werden gut steuerbares Molekulargewicht, gute Fließfähigkeit und Gesamtkristallinität bei Vermeidung von Gelkörperbildung und Vernetzung genannt. Ein Nachteil des Verfahrens ist der im Vergleich zum Verzweigereinbau in der Polykondensationsreaktion erforderliche zusätzliche Verfahrensschritt der Compoundierung.

30

Normalerweise führt der Einbau von Verzweigern während der Polykondensation zu teilvernetzten Strukturen bzw. Gelkörpern und zu sehr hohen Viskositäten, die insbesondere beim Abspinnen der Polymerschmelze zu Problemen führen. Ähnliche Probleme werden auch beim Einbau von Verzweigern während der Compoundierung beobachtet.

Überraschend wurde gefunden, daß der Einbau von bestimmten Verzweigern, wie z.B. multifunktionellen Aminen, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten bzw. mit Salzen, enthaltend derartige Amine und Dicarbonsäuren, zur Reaktion gebracht werden, in einem zweistufigen Verfahren die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Besonders mit trifunktionellen Aminen (wie z.B. Diethylentriamin), bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 0,8 Gew.-%, ergibt sich während der Polykondensation im kontinuierlichen Polykondensationsverfahren zunächst gut fließendes, weitgehend unverzweigtes und gelkörperfreies Polyamid, das sehr gut abgesponnen und granuliert werden kann. Die Polykondensation wird bevorzugt in Gegenwart der üblichen Katalysatoren und Kettenabbrecher/-regler durchgeführt. Die multifunktionellen Amine werden in Kombination mit Dicarbonsäuren oder höherfunktionellen Carbonsäuren eingesetzt. Das Molverhältnis von tri- oder höherfunktionellem Amin zur Dicarbonsäure ist dabei vorzugsweise > 1 . Durch Festphasennachkondensation erhält man in einem zweiten Schritt ein strukturviskoses PA, das bei hohen Scherraten niedrige Viskositäten und bei niedrigen sehr hohe Viskositäten aufweist.

Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden gekennzeichnet dadurch, daß in einem ersten Reaktionsschritt geeignete Monomere wie Caprolactam oder eine aliphatische Aminocarbonsäure mit multifunktionellen Aminen, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten und/oder mit Salzen, enthaltend derartige Amine und Dicarbonsäuren, zur Reaktion gebracht werden, und

das Reaktionsprodukt in mindestens einem weiteren Reaktionsschritt durch Festphasennachkondensation weiterverarbeitet werden.

5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren sollen im ersten Reaktionsschritt weniger als 50 Gew.-% der Polymerelemente mehr als eine Kettenverzweigung besitzen.

Bevorzugt ist es, wenn im zweiten Reaktionsschritt bevorzugt durch Festphasennachkondensation, besonders bevorzugt bei 150 - 210°C, Langkettenverzweigungen erzeugt werden.

10

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation in Gegenwart bestimmter tri- oder höherfunktioneller Amine (mit mindestens einer sekundären Aminogruppe) so durchgeführt wird, daß zunächst nur ein Teil der vorhandenen Aminogruppen zu einem wenig verzweigten Polyamid abreagiert, das noch wie ein lineares Polyamid abgesponnen werden kann. Im anschließenden Nachkondensationsschritt (gegebenenfalls nach wäßriger Extraktion) reagieren die verbliebenen Aminogruppen des Verzweigers unter Bildung der erfindungsgemäßen stärker verzweigten höhermolekularen Polyamide ab. Diese ergeben verzweigtes strukturviskoses gut verschweißbares Polyamid.

20

Die Materialien sind arm an Gelkörpern.

Der erste Reaktionsschritt kann in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Verfahren in bekannter Weise hergestellt werden. Bei einem diskontinuierlichen Verfahren kann es sich z.B. um die Polymerisation in einem Autoklaven handeln. Bei 25 einem kontinuierlichen Verfahren kann es sich z.B. um die Polymerisation in einem sogenannten VK-Rohr handeln. Bevorzugt erfolgt die Herstellung nach einem kontinuierlichen Verfahren, besonders bevorzugt in einem vollkontinuierlichen Rohrreaktor.

30 Dabei sind die bestimmten mehrfunktionellen Aminen, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten, bevorzugt tri- und/oder tetrafunktionelle Amine, die bevor-

zugt in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge Caprolactam verwendet werden.

5 In einer besonders bevorzugten Variante wird als Amin Diethylentriamin eingesetzt, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Caprolactam-Menge.

10 Wichtig ist die Viskosität der Mischung nach dem ersten und zweiten Verfahrensschritt. Nach dem ersten Verfahrensschritt liegt die Schmelzviskosität bei 270°C zwischen 120 und 1500 Pas, bevorzugt 200 und 1000 Pas und nach dem zweiten Schritt zwischen 1000 und 8000 Pas um beste Ergebnisse zu erzielen, wobei die Schmelzviskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} gemessen wurde.

15 Bevorzugte Polyamide aus dem erfindungsgemäßen Verfahren sind sowohl teilkristalline wie auch amorphe Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

20 Als Ausgangsprodukte kommen aliphatische und/oder aromatische und/oder halb-aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und aromatische Diamine wie Hexamethylen-
25 diamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diamino-dicyclohexylpropane, Isophorondiamin, die isomeren Xylylendiamine, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure, Aminoundecansäure, Aminolaurinsäure bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

30 Besonders bevorzugt werden Caprolactome, ganz besonders bevorzugt ϵ -Caprolactom eingesetzt.

5 Bevorzugt hergestellt werden Polyamid 6 oder Polyamid 11 oder Polyamid 12 oder Polyamid 6,6 oder Polyamid 4,6 oder Polyamid 6,10 oder ein Copolyamid aus den Einheiten der genannten Homopolyamide oder ein Copolyamid aus Caprolactam-

einheiten und Einheiten abgeleitet von Hexamethyldiamin und Isophthalsäure oder ein Copolyamid aus Caprolactameinheiten und Einheiten abgeleitet von Isophorondiamin und Isophthalsäure. Besonders bevorzugt hergestellt werden Polyamid 6 oder Copolyamide mit Polyamid 6.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Zusätzlich können die Materialien noch Verstärkungsstoffe wie z.B. faserförmige oder teilchenförmige Verstärkungsstoffe wie z.B. Glasfasern, C-Fasern, Aramid-

15 fasern oder Glaskugeln, Füllstoffe wie Kaolin, Wollastonit und Talkum, Brandschutzmittel wie z.B. Phosphorverbindungen, organische Halogenverbindungen, Stickstoffverbindungen und/oder Magnesiumhydroxid, Stabilisatoren, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Verarbeitungshilfsmittel wie z.B. Gleitmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Antiblockingmittel, Schlagzähmodifikatoren wie z.B.

20 Kautschuke oder Polyolefine u.ä. enthalten.

Die Polyamide können zusätzlich weitere faserförmige Verstärkungsstoffe und/oder mineralische Füllstoffe enthalten. Als faserförmige Verstärkungsstoffe neben Glas-

fasern kommen Kohlefasern, Aramidfasern, Mineralfasern und Whisker in Betracht.

25 Als geeignete mineralische Füllstoffe seien beispielhaft Kalziumcarbonat, Dolomit, Kalziumsulfat, Glimmer, Fluorglimmer, Wollastonit, Talkum und Kaolin genannt. Aber auch andere Oxide oder Oxidhydrate eines Elementes ausgewählt aus der Gruppe Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Silizium, Zinn, Titan, Zirkonium, Zink, Yttrium oder Eisen können eingesetzt werden. Zur Verbesserung der mechanischen Eigen-

30 schaften können die faserförmigen Verstärkungsstoffe und die mineralischen Füllstoffe oberflächenbehandelt sein.

Die Zugabe der Füllstoffe kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Polyamid erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Füllstoffe nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Polyamid-

5 schmelze in einem Extruder. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Füllstoffe vor oder während der Polymerisation, so kann die Polymerisation Phasen umfassen, in denen in Gegenwart von 1 bis 50 Gewichtsprozent Wasser gearbeitet wird.

Die Füllstoffe können bei der Zugabe schon als Partikel mit der letztendlich in der

10 Formmasse auftretenden Partikelgröße vorliegen. Alternativ können die Füllstoffe in Form von Vorstufen zugegeben werden, aus denen die letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikel erst im Laufe der Zugabe bzw. Einarbeitung entstehen. Diese Vorstufen können Hilfsstoffe enthalten, die z.B. dazu dienen, die Vorstufe zu stabilisieren oder die feinteilige Verteilung der Partikel in der Formmasse zu gewährleisten.

15 Solche Hilfsstoffe können z.B. Oberflächenmodifikatoren sein. Eine solche Vorstufe kann im Falle des Siliziumdioxids als Füllstoff z.B. Kieselsol oder Wasserglas sein. Im Falle des genannten Beispiels Kieselsol werden üblicherweise das Sol stabilisierende Hilfsstoffe wie z.B. Laugen wie Natronlauge oder Ammoniak eingesetzt. Diese Hilfsstoffe können nach dem Sol-Gel-Übergang in den entstehenden Partikeln verbleiben.

20

Die genannten Füllstoffe werden in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmasse des Polyamids eingesetzt. Bevorzugt werden die genannten Füllstoffe in einer Konzentration von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eingesetzt.

25 Als Brand- oder Flammenschutzmittel kommt beispielsweise roter Phosphor in Frage wie z.B. aus der DE-A-3 713 746 A 1 (= US-A-4 877 823) und EP-A-299 444 (= US-A-5 081 222) bekannt. Hauptsächlich wird er glasfaserverstärktem PA 66 und 6/6T zugemischt. Wegen der roten Eigenfarbe des Phosphors und seines pigmentartigen Charakters können solche Compounds oft nur in dunklen Farben geliefert werden.

30 Außerdem neigen sie bei der Einwirkung von Feuchtigkeit und Wärme zur Bildung von Phosphin und Phosphaten (durch Disproportionierung des Phosphors). Phosphin

korrodiert z.B. die kupferhaltigen Kontakte in elektrischen Installationen und Anlagen. Phosphate bilden dagegen leitfähige Beläge zwischen den elektrischen Kontakten. Durch geeignete Stabilisatoren wird die Disproportionierungsreaktion des Phosphors verzögert, aber nicht unterbunden.

5

Aber auch bromierte Diphenyle oder Diphenylether in Kombination mit Antimontrioxid als Zusatz zu Polyamiden wurden lange Zeit eingesetzt. Zunehmend werden folgende chlorierte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe (Dechlorane[®] plus von Occidental Chemical Co.), bromierte Styrol-Oligomere (z.B. in DE-A-2 703 419) und kernbromierte Polystyrole (z.B. Pyro-Chek 68[®] von FERRO Chemicals) genutzt.

10

Als Synergist zu den genannten Halogenverbindungen werden auch Zinksalze oder Eisenoxide eingesetzt. Die meisten Flammschutzmittel auf Halogenbasis beginnen sich bei den Verarbeitungstemperaturen von Polyamiden zu zersetzen. Dabei bilden sich korrodierend wirkende Gase. Als Folge werden z.B. die elektrischen Kontakte in Schaltern bzw. elektrischen Installationen zerstört. Außerdem werden die elektrischen Eigenschaften der Polyamide durch die gebildeten ionogenen Spaltprodukte beeinträchtigt.

15

Als weitere Alternative haben sich vor allem Melaminsalze als Flammschutzmittel besonders für unverstärkte Polyamide bewährt. Solche Produkte haben eine helle Eigenfarbe und besitzen gute elektrische Eigenschaften. Nachteilig ist die relativ niedrige Zersetzungstemperatur von Melaminsalzen.

20

Darüberhinaus hat sich Magnesiumhydroxid als Flammschutzmittel für Polyolefine und Elastomere seit langem bewährt. Es hat gegenüber dem bisher verwendeten Aluminiumhydroxid den Vorteil der höheren Wasserabspaltungstemperatur (>340°C). Der Einsatz von Magnesiumhydroxid in Polyamiden ist in der Literatur beschrieben. Eine Konzentration von über 55 % ist allerdings erforderlich, um bei 1,6 mm Dicke die Bewertung V 0 nach UL 94 (US Brandprüfung nach Underwriter Laboratories) zu erreichen. Die Verarbeitbarkeit solcher Produkte ist problematisch. Die mechanischen

25

30

Eigenschaften daraus hergestellter Formkörper sinken auf ein tieferes Niveau. Außerdem wird die Oberflächenqualität merklich verschlechtert. In der EP-A-0 335 165 (= US-4 963 610) wird vorgeschlagen, Polyamid mit 0,1 bis 20 Gew.-% eines funktionalisierten Olefinhomo- oder Copolymeren und 3 bis 30 Gew.-% einer
5 Verstärkungsfasern abzumischen, um mit 40 bis 70 Gew.-% speziellen Magnesiumhydroxidsorten (spez. Oberfläche weniger als 18 m²/g) flammhemmende Compounds herzustellen.

Aber auch Komponenten aus wenig Magnesiumhydroxid haben sich bewährt, wenn
10 man Polyamide mit thermoplastischen aromatischen Polymeren und Polyamid gemäß der EP-A- 605 861 verwendet.

Als Schlagzähmodifikatoren eignen sich beispielsweise besonders die Diepoxide auf Basis der Diglycidylether, (Bisphenol A und Epichlorhydrin), auf Basis von Amin-
15 epoxidharzen (Anilin und Epichlorhydrin), auf Basis von Diglycidylester (cycloaliphatische Dicarbonsäuren und Epichlorhydrin) einzeln oder in Mischungen miteinander, sowie vorzugsweise Diepoxide auf Basis 2,2-Bis[p-hydroxy-phenyl]-propan-
diglycidylether, Bis-[p-(N-methyl-N-2,3-epoxypropylamino)-phenyl]-methan, wie sie
in der EP-A-685 528 beschrieben sind. Hierdurch kann die Standfestigkeit der
20 Schmelze und die Verschweißbarkeit von extrudierten oder gespritzten Teilen z.B. nach dem Heißelement-, Heißsiegel-, Vibrations- oder Hochfrequenzverfahren verbessert werden.

Die Weiterverarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten Polyamide kann mittels
25 allen im Stand der Technik für Polyamide bekannten Verfahren erfolgen, z.B. durch Spritzgießen, Extrusion, Coextrusion, Extrusionsblasformen, Beschichten, Kaschieren Thermoformen oder Blasformen. Im Falle von Folien kann die Extrusion oder Coextrusion z. B. nach dem sogenannten Chill-roll-Verfahren oder nach dem Blasextrusions-
verfahren bzw. Blascoextrusionsverfahren erfolgen. Bei mehrschichtigen Folien oder
30 Hohlkörpern können die handelsüblichen Haftvermittler eingesetzt werden. Bevorzugt sind allerdings Spritzgieß- bzw. Extrusions- bzw. Extrusionsblasformverfahren

Folien und Platten aus erfindungsgemäßen Polyamiden können außerdem im Tiefziehverfahren und/oder anderen Thermoformverfahren umgeformt werden.

- 5 Typische Produkte aus den erfindungsgemäßen Polyamiden sind alle im Stand der Technik aus Polyamiden oder Polyamidmischungen bekannten Produkte, bevorzugt Folien, Fasern, Hohlkörper oder andere Formkörper.

- 10 Folien oder Hohlkörper können dabei aus nur einer Polyamidschicht bestehen oder einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Im Falle des mehrschichtigen Aufbaues können die weiteren Schichten z.B. aus Polyolefinen wie z.B. Polyethylen oder Polyethylen copolymeren wie z.B. Copolymeren aus Ethylen und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Barrierepolymeren wie z.B. Polyvinylidenchlorid oder Copolymeren aus Ethylen und Vinylalkohol (EVAL oder EVOH genannt) bestehen.

- 15 Aber auch zur Herstellung anderer Formkörper wie Profile, Leisten, Rohre oder Schienen können die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide verwendet werden.

- 20 Bevorzugt ist die Verwendung zur Herstellung von Kfz-Ansaugrohren in Mehrschalentechnik, wobei die Formmassen gegebenenfalls noch mit Verstärkungsstoffen wie Glasfasern, C-Fasern, Aramidfasern, und / oder mineralischen Füllstoffen wie Kaolin, Wollastonit, Talkum und üblichen Stabilisatoren, Farbmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln etc. modifiziert sein können.

Beispiele:**Vergleichsbeispiel 1:** Verzweigung im VK-Rohr

- 5 In einem zweistufigen VK-Rohr, bestehend aus Druck- und Entspannungsstufe, wird Caprolactam in Gegenwart von 0,58 Gew. % (bezogen auf Caprolactamdurchsatz) eines Salzes aus Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure) und Hexamethylen-
- 10 diamin (HMDA), bestehend aus 3 Mol Hexamethyldiamin pro 2 Mol Trimesinsäure, bei ca. 270°C polykondensiert. Das zum Reaktionsstart erforderliche Wasser und der Verzweiger (Salz aus Trimesinsäure und Hexamethyldiamin) werden als
- gemeinsame Lösung in einem Seitenstrom in die Druckstufe des VK-Rohres zudosiert. Der Caprolactamdurchsatz beträgt 12 kg/h Weitere Verfahrensparameter:

Wassermenge zum Reaktionsstart	0,5 Gew.-%
Verweilzeit Druckstufe	3,5 h
Verweilzeit Entspannungsstufe	17,7 h

- 15 Es wird ein hochviskoses Polyamid erhalten, das nur unter großen Schwierigkeiten abgesponnen werden kann. Nach anschließender Granulierung und der üblichen wäßrigen Extraktion zur Entfernung von niedermolekularen Anteilen, erhält man ein Produkt, das durch Gelkörper verunreinigt ist, die auf lokale Vernetzung zurück-
- 20 zuführen sind.

Vergleichsbeispiel 2:

- In einer doppelwandigen ölbeheizten Glasapparatur mit Spiralwendelrührer und beheizter Glasdüse wird eine Mischung aus 273 g (2,41 Mol) Caprolactam, 31,4 g
- 25 (0,24 Mol) Aminohexansäure, 0,9 g (8,72 mmol) Diethylentriamin und 1,27 g (8,72 mmol) Adipinsäure unter Stickstoff eine Stunde bei 200°C gerührt. Anschließend wird auf 270°C aufgeheizt und 4 h bei dieser Temperatur polykonden-

siert. Die erreichte Viskosität ist so hoch, daß das Produkt nur unter Schwierigkeiten sehr langsam abgesponnen werden kann (Temperaturerhöhung auf 290°C ist erforderlich, um überhaupt abspinnen zu können).

5 **Beispiel 3:** Verzweigung im VK-Rohr mit Diethylentriamin

In einem zweistufigen VK-Rohr, bestehend aus Druck- und Entspannungsstufe, wird Caprolactam mit einem Salz aus Diethylentriamin und Adipinsäure (Molverhältnis 1:1) in Gegenwart von Essigsäure, bei ca. 270°C kontinuierlich polykondensiert. Das
10 zum Reaktionsstart erforderliche Wasser und der Verzweiger (Salz aus Diethylentriamin und Adipinsäure) werden als gemeinsame Lösung in einem Seitenstrom in die Druckstufe des VK-Rohres zudosiert. Der Caprolactamdurchsatz beträgt 12 kg/h (Konzentrationsverhältnisse Verzweiger s. Tab. 1).

15 Weitere Verfahrensparameter:

Wassermenge zum Reaktionsstart	1,5 Gew.-%
Verweilzeit Druckstufe (3,4 bar)	3 h
Verweilzeit Entspannungsstufe	12,5 h

Es wird ein hochviskoses Polyamid erhalten, das ohne Schwierigkeiten abgesponnen werden kann. Nach anschließender Granulierung und der üblichen wäßrigen Extraktion zur Entfernung von niedermolekularen Anteilen, erhält man ein Produkt, das
20 durch Festphasennachkondensation unter Stickstoff bei 170 - 180°C problemlos zu sehr hohen Schmelzviskositäten nachkondensiert werden kann.

Beispiel 4:

In einem einstufigen VK-Rohr, wird Caprolactam in Gegenwart von 0,32 Gew.-% Diethylentriamin und 0,42 Gew.-% Adipinsäure (Molverhältnis Diethylentriamin / Adipinsäure: 1,08) sowie 0,086 Gew.-% Propionsäure polykondensiert. Adipinsäure und Diethylentriamin werden dabei als wäßrige Lösung, bestehend aus 21,6 Gew.-% Diethylentriamin, 28,4 Gew.-% Adipinsäure und 50 Gew.-% Wasser kontinuierlich im Seitenstrom zudosiert. Der Caprolactamdurchsatz beträgt 500 kg/h, die Temperatur liegt im Bereich 250 - 280°C. Es wird ein hochviskoses Polyamid erhalten, das ohne Schwierigkeiten abgesponnen werden kann. Nach anschließender Granulierung und der üblichen wäßrigen Extraktion zur Entfernung von niedermolekularen Anteilen, erhält man ein Produkt, das durch Festphasennachkondensation unter Stickstoff bei 170 - 180°C problemlos zu sehr hohen Schmelzviskositäten nachkondensiert werden kann.

15

Beispiel 5 (Vergleichsversuch):

Handelsübliches PA6 mittlerer Viskosität (relative Lösungsviskosität 1% ige Lösung in Metakresol: 2,9; z.b. Durethan B 29) wird im trockenen Stickstoffstrom 10 h bei 180° C nachkondensiert. Die Schmelzeviskosität steigt an, liegt aber deutlich unter dem Niveau der verzweigten Polyamide.

20

Beispiel			Nach erstem Schritt		Nach zweitem Schritt	Festphasennachkon- densation bei 180°C (Bedingungen; Zeitangabe ab Erreichen der Solltemperatur 180°C))
	Trifunktioneller Verzweiger (Gew. % bez. auf CPL)	Säure (Gew. % bez. auf CPL)	Eigenschaften der Schmelze	Schmelzvisk. [Pas] bei 270 °C; Schergefälle 10s ⁻¹ /1000s ⁻¹	Schmelzvisk. [Pas] bei 270 °C; Schergefälle 10s ⁻¹ / 1000s ⁻¹	
<u>Vgl. 1</u>	Trimesinsäure (0,32)	--	Abspinnung problematisch, starke Gelkörperbildung	4300 / 302	Nicht meßbar; teilweise unlöslich	
Vgl. 2	Diethylentriamin (0,32)	Aminohexan säure (0,11)	Abspinnung sehr problematisch	2100 / 315	Nicht meßbar; teilweise unlöslich	
3.	Diethylentriamin (0,3)	Essigsäure (0,1)	Abspinnung problemlos, rel. Niedrigviskos, keine unverzweigt, keine Gelkörper	780 / 170	2990 / 350 (10 h; 50 l - Wendelmischer)	
4.	Diethylentriamin (0,32)	Propionsäure (0,086)	Abspinnung problemlos, rel. Niedrigviskos, keine unverzweigt, keine Gelkörper	410 / 125	3260 / 330 (8 h; 1000 kg - Vakuum- Taumeltrockner)	
Vgl. 5.	kein Verzweiger; lineares mittelviskoses PA6 (z.B. Durethan B 29)		Abspinnung problemlos, rel. Niedrigviskos, unver- zweigt, keine Gelkörper	200 / 120	480 / 210 (10 h; 50 l - Wendelmischer)	

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden gekennzeichnet dadurch, daß in
5 einem ersten Reaktionsschritt geeignete Monomere wie Caprolactam oder eine aliphatische Aminocarbonsäure mit mehrfunktionellen Aminen, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten und/oder mit Salzen, enthaltend derartige Amine und Dicarbonsäuren, zur Reaktion gebracht werden, und das Reaktionsprodukt in mindestens einem weiteren Reaktionsschritt durch Festphasennachkondensation weiterverarbeitet werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionsschritt in einem vollkontinuierlichen Rohrreaktor ausgeführt wird.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
15 gekennzeichnet, daß im ersten Reaktionsschritt weniger als 50% der Polymermoleküle mehr als eine Kettenverzweigung besitzen.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
20 gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt Langkettenverzweigungen erzeugt werden
5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt bei 150 - 210°C gearbeitet wird.
- 25 6. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem ersten Schritt zusätzlich eine Extraktion der Dimeren und Restmonomeren erfolgt
- 30 7. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Amine, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten tri- und/oder tetrafunktionelle Amine eingesetzt

werden bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew. % bezogen auf die eingesetzte Menge Caprolactam.

- 5 8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin Diethylentriamin eingesetzt wird bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Caprolactam-Menge.
- 10 9. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem ersten Verfahrensschritt die Schmelzviskosität bei 270°C zwischen 120 und 1500 Pas, bevorzugt 200 und 1000 Pas und nach dem zweiten Schritt zwischen 1000 und 8000 Pas liegt, wobei die Schmelzviskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s⁻¹ gemessen wird.
- 15 10. Polyamide, hergestellt nach einem der Verfahrensansprüche 1 bis 9.
11. Formkörper enthaltend Polyamide gemäß Anspruch 10.
- 20 12. Verwendung von Formmassen enthaltend Polyamide nach Anspruch 10 zur Herstellung von Folien, Fasern, Formkörpern, bevorzugt in Spritzgieß- bzw. Extrusionsverfahren wobei die Formmassen gegebenenfalls noch mit üblichen Stabilisatoren, Farbmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln etc. versetzt werden.
- 25 13. Verwendung von Formmassen enthaltend Polyamide nach Anspruch 10 zur Herstellung von Hohlkörpern im Extrusionsverfahren bzw. im Extrusionsblasformverfahren, wobei die Formmassen gegebenenfalls noch mit üblichen Stabilisatoren, Farbmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln etc. versetzt werden.
- 30 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmassen noch mit Verstärkungstoffen wie Glasfasern, C-Fasern, Aramid-

fasern, und / oder mineralischen Füllstoffen wie Kaolin, Wollastonit, Talkum modifiziert sind.

- 5 15. Verwendung von Formmassen enthaltend Polyamide nach Anspruch 10 zur Herstellung von Formkörpern im Spritzgießverfahren, wobei die Formmassen gegebenenfalls noch mit Verstärkungsstoffen wie Glasfasern, C-Fasern, Aramidfasern, und / oder mineralischen Füllstoffen wie Kaolin, Wollastonit, Talkum und üblichen Stabilisatoren, Farbmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln etc. modifiziert sein können.
- 10 16. Verwendung von Formmassen enthaltend Polyamide nach Anspruch 10 zur Herstellung von Kfz-Ansaugrohren in Mehrschalentechnik, wobei die Formmassen gegebenenfalls noch mit Verstärkungsstoffen wie Glasfasern, C-Fasern, Aramidfasern, und / oder mineralischen Füllstoffen wie Kaolin, Wollastonit, 15 Talkum und üblichen Stabilisatoren, Farbmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln etc. modifiziert sein können.
- 20 17. Verwendung von Formmassen enthaltend Polyamide nach Anspruch 10 zur Herstellung von Formkörpern in Thermoformverfahren.
- 25 18. Verwendung von Formmassen gemäß Anspruch 17, wobei die Formmassen gegebenenfalls noch mit üblichen Stabilisatoren, Farbmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln modifiziert sein können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/16 C08G69/02 C08G69/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 08889 A (BASF AG ;KELLER DIETER (DE); KRAUSS DIETER (DE); LUDWIG ALFONS (DE) 5 March 1998 (1998-03-05) page 17, line 4 - line 9 page 17, line 28 - line 31 page 19, line 19 - line 24; claims 1,10-14	1-5, 7-12,14
X	EP 0 345 648 A (INVENTA AG) 13 December 1989 (1989-12-13)	10-12,14
Y	claims	13,15-18
X	DE 195 42 928 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 22 May 1997 (1997-05-22) examples 1-7	10-12,14
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2000

Date of mailing of the international search report

16/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09770

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 33 768 A (BAYER AG) 24 January 1974 (1974-01-24) page 6, paragraph 2 -page 7, last paragraph; claims ----	10-12, 14
X	DE 41 32 080 A (BAYER AG) 1 April 1993 (1993-04-01) claim 1 ----	10-12, 14
Y	"Kunststoff Handbuch, 3/4, Polyamide " 1998 , CARL HANSER VERLAG , MÜNCHEN WIEN XP002136469 page 374 -page 375 page 385 -page 387 -----	13, 15-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9808889 A	05-03-1998	DE 19635077 A DE 19709390 A CN 1235621 A CZ 9900675 A EP 0922065 A	05-03-1998 10-09-1998 17-11-1999 16-06-1999 16-06-1999
EP 0345648 A	13-12-1989	DE 3917927 A DE 58909415 D ES 2076172 T JP 2064128 A	14-12-1989 12-10-1995 01-11-1995 05-03-1990
DE 19542928 A	22-05-1997	NONE	
DE 2233768 A	24-01-1974	BE 802012 A CA 1031495 A DD 106398 A ES 416704 A FR 2192141 A GB 1435553 A IT 998210 B JP 49053290 A LU 67858 A NL 7309355 A US 3893981 A	07-01-1974 16-05-1978 12-06-1974 01-06-1976 08-02-1974 12-05-1976 20-01-1976 23-05-1974 30-08-1973 10-01-1974 08-07-1975
DE 4132080 A	01-04-1993	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09770

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G69/16 C08G69/02 C08G69/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 08889 A (BASF AG ;KELLER DIETER (DE); KRAUSS DIETER (DE); LUDWIG ALFONS (DE) 5. März 1998 (1998-03-05) Seite 17, Zeile 4 - Zeile 9 Seite 17, Zeile 28 - Zeile 31 Seite 19, Zeile 19 - Zeile 24; Ansprüche 1,10-14	1-5, 7-12,14
X	EP 0 345 648 A (INVENTA AG) 13. Dezember 1989 (1989-12-13)	10-12,14
Y	Ansprüche	13,15-18
X	DE 195 42 928 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 22. Mai 1997 (1997-05-22) Beispiele 1-7	10-12,14
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/05/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09770

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 33 768 A (BAYER AG) 24. Januar 1974 (1974-01-24) Seite 6, Absatz 2 -Seite 7, letzter Absatz; Ansprüche ----	10-12,14
X	DE 41 32 080 A (BAYER AG) 1. April 1993 (1993-04-01) Anspruch 1 ----	10-12,14
Y	"Kunststoff Handbuch, 3/4, Polyamide " 1998 , CARL HANSER VERLAG , MÜNCHEN WIEN XP002136469 Seite 374 -Seite 375 Seite 385 -Seite 387 -----	13,15-18

INTERNATIONALER RESEARCH-BERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9808889 A	05-03-1998	DE 19635077 A	05-03-1998
		DE 19709390 A	10-09-1998
		CN 1235621 A	17-11-1999
		CZ 9900675 A	16-06-1999
		EP 0922065 A	16-06-1999
EP 0345648 A	13-12-1989	DE 3917927 A	14-12-1989
		DE 58909415 D	12-10-1995
		ES 2076172 T	01-11-1995
		JP 2064128 A	05-03-1990
DE 19542928 A	22-05-1997	KEINE	
DE 2233768 A	24-01-1974	BE 802012 A	07-01-1974
		CA 1031495 A	16-05-1978
		DD 106398 A	12-06-1974
		ES 416704 A	01-06-1976
		FR 2192141 A	08-02-1974
		GB 1435553 A	12-05-1976
		IT 998210 B	20-01-1976
		JP 49053290 A	23-05-1974
		LU 67858 A	30-08-1973
		NL 7309355 A	10-01-1974
		US 3893981 A	08-07-1975
DE 4132080 A	01-04-1993	KEINE	